



TITLE:

Studies on copolymerization of isocyanates and related reactions(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Harada, Kunihiro

CITATION:

Harada, Kunihiro. Studies on copolymerization of isocyanates and related reactions. 京都大学, 1970, 工学博士

ISSUE DATE:

1970-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213327>

RIGHT:

氏 名	原 田 都 弘
	はら だ くに ひろ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 193 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科・専 攻	工 学 研 究 科 合 成 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Studies on copolymerization of isocyanates and related reactions (イソシアナートを用いる共重合および関連反応に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 古 川 淳 二 教 授 三 枝 武 夫 教 授 熊 田 誠

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は2編9章より成り、イソシアナートを主モノマーとする共重合およびイソシアナートの新しい反応についてまとめたものである。

第1章はフェニルイソシアナートとエチレンオキシドとの交互重合に関するものである。多くの触媒のうち、アルキルアルミニウムのみが、モノマー仕込の如何にかかわらず1:1のポリマーを与えることを見出した。ポリマーは、水素添加、加水分解よりの生成物から大部分イミノカルボネート結合よりなり、わずかにウレタン結合がふくまれることを明らかにした。

第2章は交互重合の機構をしらべたもので、交互配位によることを結論している。すなわち、フェニルイソシアナートまたはエチレンオキシドがトリエチルアルミニウムと反応して生ずる化合物がさらにつぎのモノマーとどのように反応するかを生成物を分離して調べ、交互に反応してゆくことを実験的に確めた。

第3章は種々の脂肪族および芳香族のイソシアナートを合成し、これらとエチレンオキシドとの共重合を試み、芳香族イソシアナートのみ交互重合することを認めた。また核置換フェニルイソシアナートについて調べオルト置換の方が一般に高収率であるがハメット式とは無関係であることを知り、むしろイソシアナートとオルト置換基への触媒の配位によるものと説明している。

第4章ではフェニルイソシアナートと β -プロピオラクトンとの共重合を研究し、トリエチルアルミニウムが触媒としてすぐれているがポリマーの重合度は低く、あまり効果的でなかった。ポリマーは融点120—130°Cで、赤外スペクトルやNMRよりウレタン、イミノカルボネートの結合よりなることを明らかにした。

第5章はブタジエンとイソシアナート、環状サルファイドとのブロックコポリマーの研究である。ジリチオブタンを開始剤とする重合でブタジエンを重合し、ついで第2段の重合を行なうものであるが、ポリマーの性質は良好ではなかった。

第6章は2-(N-フェニルイミノ)-1,3-ジオキサランの重合で、トリエチルアルミニウムを用

い極限粘度 2dl/g の高重合物を得たが、イソシアナートおよび他の多くのモノマーとの共重合は起らなかった。

第2編は環状シッフ塩基の開環重合および新しい反応に関するものである。

その第1章は開環重合についてのべている。5員環のシッフ塩基5, 5-ジメチルピロリン- Δ^1 より分子量1000のポリマーを得、分析の結果、新しい開環重合が起っていることを認めた。このとき炭素-窒素二重結合の重合やイミン-エナミン間異性化も起る。

第2章は Δ^1 -ピペリدينとイソシアナート、チオイソシアナートなどとの反応を調べたもので、前者は Δ^1 構造の付加物を、後者は Δ^2 構造の新しい付加物を定量的に与えることを発見した。また、二硫化炭素との新しい付加物も得られた。

第3章は前者の反応を高分子合成に利用したもので種々のシッフ塩基とジイソシアナートとの反応でポリマーを得、この熱分解試験も行なっている。これらは分析の結果、アミド-尿素結合をもつポリマーである。

論文審査の結果の要旨

イソシアナートはポリウレタンなど高分子化学に重要なものであり、多くの研究もあるが、この交互重合はまだ知られていないし、また、イソシアナートを用いる新しい高分子の研究も重要である。著者は芳香族イソシアナートとエチレンオキシドとがトリエチルアルミニウムを触媒として重合させると、モノマーの広範な仕込比にかかわらず、常に1:1の共重合体が見出され、詳細な研究を行なった。すなわち、このポリマーはイミノカーボネート結合をもつこと、触媒としては多くの配位触媒の中アルミニウム系統のみが良いことを認めた。その重合はモノマーの触媒への交互配位であることを触媒と各モノマーとの反応生成物がさらにつぎのモノマーと交互に反応してゆくことより確めた。また、イソシアナートも多種類研究したが交互重合するのはフェニルイソシアナート誘導体のみであり、核置換基もオルト位のものが活性を高めるが、ハメット置換基定数とは関係なく、結局イソシアナートとオルト置換基がアルミニウムに配位して重合がすすむことを推論している。

他の共重合体としてイソシアナートと β -プロピオラクトン系を調べ、交互ポリマーではないがコポリマーを得ている。また、ブタジエンをリビング重合をした後、イソシアナートなどをブロック共重合させることを行なっている。また、ジオキソランなどとの多くのモノマーとの共重合を試みている。

つぎに関連反応として、環状シッフ塩基の重合を試み、炭素-窒素二重結合の付加、異性化も伴うが、開環重合も起ることを新しく発見した。また、環状シッフ塩基の Δ^1 -ピペリدينとイソシアナートやチオイソシアナートとの反応を試み、3位へ定量的に付加する新しい反応を見出した。

最後に、この反応をジイソシアナートを用いて高分子生成反応に応用している。

以上の交互共重合、共重合、環状シッフ塩基の開環重合や、 Δ^1 -ピペリدينの反応は工業的利用には至らないが、すべて新しく発見したもので、また、反応の機構や生成物の構造を詳しく研究したもので、学術的にはもちろん、工業的にも貢献するところが少なくないものと思われる。よってこの論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。